

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**
①① **DE 3131203 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C08 G 18/42
C 08 J 11/04

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 31 203.9
6. 8. 81
29. 4. 82

Behördeneigentum

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

08.08.80 CS 5493-80
29.08.80 CS 5906-80

29.08.80 CS 5904-80

⑦① Anmelder:

Výskumný ústav pre petrochémiu, 97271 Nováky, CS

⑦④ Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.; Beetz
jun., R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.; Heidrich, U.,
Dipl.-Phys. Dr.jur., Pat.- u. Rechtsanw.; Timpe, W., Dr.-Ing.;
Siegfried, J., Dipl.-Ing.; Schmitt-Fumian, W., Privatdozent,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Stresinka, Jozef, Dipl.-Ing., Prievidza, CS; Macho,
Vendelin, Dipl.-Ing., Nováky, CS; Mokry, Jozef, Dipl.-Ing.,
Prievidza, CS; Singliar, Michal, Doz.Ing., Prievidza, CS;
Besada, Viliam, Dipl.-Ing.; Bucko, Michal, Bratislava, CS;
Malcovsky, Eugen, Dipl.-Ing., Prievidza, CS; Palickova,
Jindra, Dipl.-Ing., Břeclav, CS; Patry nos, Lud k, Dipl.-Ing.,
Břeclav, DE

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanisocyanuraten**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanisocyanuraten und insbesondere entsprechenden Hartschäumen auf der Basis von Polyesterpolyolen aus technisch leicht zugänglichen petrochemischen Rohstoffen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole werden durch Umsetzung von Rückständen aus der Herstellung von Terephthalsäure und/oder Dimethylterephthalat mit mehrwertigen Alkoholen bei 120 bis 280° C, zumeist in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, hergestellt. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der technischen und wirtschaftlichen Verwertung von Rückständen aus der Herstellung von Dimethylterephthalat bzw. Terephthalsäure, wodurch diese technischen Verfahren praktisch abfallfrei werden. Durch Umsetzung solcher Polyesterpolyole mit Di- bzw. Polyisocyanaten in Gegenwart üblicher Hilfsstoffe sind harte Polyurethan-Schaumstoffe mit gleichmäßiger Struktur und ausgezeichneten physikochemischen Eigenschaften, insbesondere gleichmäßiger Stabilität bei niederen Temperaturen, zugänglich. Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanhartschäume können vorzugsweise in der Kälteindustrie und im Bauwesen verwendet werden.

(31 31 203)

DE 3131203 A1

DE 3131203 A1

08.08.81

3131203

BEETZ-LAMPRECHT-BEETZ
Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22
Telefon (089) 227201 - 227244 - 295910
Telex 522048 - Telegramm Allpatent München
233-32.722P

Patentanwälte
Zugelassene Vertreter beim Europäischen Patentamt
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT
Dr.-Ing. R. BEETZ jr.
Rechtsanwalt Dipl.-Phys. Dr. jur. U. HEIDRICH
Dr.-Ing. W. TIMPE
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIAN
6. Aug. 1981

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanisocyanuraten

durch Umsetzung mindestens eines aliphatischen oder aromatischen Diisocyanats oder höherwertigen Polyisocyanats mit einer Polyolkomponente in Gegenwart von Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polyolkomponente verwendet wird, die teilweise oder ganz aus einem Polyesterpolyol besteht, das durch Umesterung und/oder Polyesterbildung einer Säurekomponente mit Diolen und/oder Polyolen hergestellt ist, die teilweise oder ganz aus dem Destillations- und/oder Veresterungsrückstand aus der Herstellung von Terephthalsäure und/oder Dimethylterephthalat besteht.

2. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf die Herstellung von Polyurethan- und Polyurethan-Isocyanurat-Hartschäumen.

233-(S9934)-SF-Bk

06.08.81

3131203

- 2 -

Výskumný ústav pre petrochémiu
972 71 Nováky, CSSR

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen
und Polyurethanisocyanuraten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und urethanmodifizierten Polyisocyanuraten auf der Basis von Polyesterpolyolen aus technisch leicht zugänglichen petrochemischen Rohstoffen und Zwischenprodukten, insbesondere für Hartschäume.

Es ist bereits bekannt, daß Polyurethanschaumstoffe durch Umsetzung aromatischer und/oder aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Isocyanate mit einer Funktionalität an Isocyanatgruppen pro Molekül > 1 und Verbindungen mit mehr als einem aktiven Wasserstoffatom pro Molekül in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Stabilisatoren, Emulgatoren, feuerhemmenden Zusätzen und/oder anderer Zusatzstoffe hergestellt werden können. Die Polyurethanschaumstoffe können dabei nach einem einstufigen oder mehrstufigen Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

233-(S9934)-SF-Bk

05.08.61

3131203

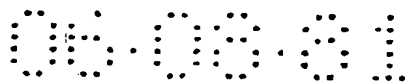
- 3 -

Als Isocyanate eignen sich zahlreiche Verbindungen, die -NCO -Gruppen enthalten, insbesondere rohes Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat und Toluylendiisocyanat.

Den zweiten Hauptbestandteil der Polymerisationsysteme zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen bildet die Polyolkomponente, die eine Verbindung mit aktivem Wasserstoff darstellt und Polyätherpolyole und/oder Polyesterpolyole enthält. In der Praxis werden, insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen, vorwiegend Polyätherpolyole verwendet. Die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen aus Polyesterpolyolen, die durch Polykondensation von Phthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure (DE-PS 913 474), Sebacinsäure (A. C. Cornwell, B. V. Parker, Brit. Plastics 30 (1967) 392) und gegebenenfalls anderen Di- und Polycarbonsäuren und/oder ihren Anhydriden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, deren Menge und gegebenenfalls gegenseitige Beziehung von den angestrebten Eigenschaften des Endprodukts abhängig sind, ist bereits bekannt.

Als Alkoholkomponente können für das auf der Verwendung von Polyesterpolyolen beruhende Verfahren Glycole wie Äthylenglycol, Propylenglycol, 1.4-Butandiol oder 1.6-Hexandiol oder Polyalkylenoxide mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 10 verwendet werden. Die Verzweigung der Polyesterpolyole kann durch Verwendung mehrwertiger Alkohole wie Hexantriol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit udgl sichergestellt werden.

Die Herstellung von urethanmodifizierten Isocyanurat-Schaumstoffen aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen



3131203

- 4 -

und/oder aromatischen Di- und/oder Polyisocyanaten, Polyätherpolyolen und/oder Polyätherpolyesterpolyolen und/oder Polyesterpolyolen sowie einem katalytischen System für die Urethanbildung und/oder Trimerisation, einem Treibmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren, entzündungs- bzw brandhemmenden Zusätzen und/oder anderen Additiven ist ebenfalls bereits bekannt. Die modifizierten Isocyanurat-Schaumstoffe können in zwei Stufen hergestellt werden, wobei in der ersten Stufe das Polymer aus dem Polyol und überschüssigem Isocyanat hergestellt oder durch kontrollierte Trimerisation des Isocyanats ein isocyanurathaltiges Isocyanat hergestellt wird, und in der zweiten Stufe mit dem Polyol umgesetzt wird, gegebenenfalls durch Einwirkung von Trimerisationskatalysatoren auf die verbliebenen -NCO -Gruppen, die dann zu Isocyanuratgruppen unter Entstehung von Schaumstoffen umgewandelt werden, wie aus den US-PSen 2 979 485 und 2 993 870 bekannt ist.

Derzeit werden Schaumstoffe zumeist nach einer bekannten Verfahrensweise hergestellt, bei der als Polyolkomponente lineare, gering verzweigte oder stark verzweigte Polyole mit Molekulargewichten von 62 bis 2000 verwendet werden, wie etwa aus den BE-PSen 680 380 und 723 161, der FR-PS 1 511 865 sowie aus Ball et al., J. Cell. Plast. 4 (1960) 248 bekannt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und urethanmodifizierten Polyisocyanuraten, insbesondere entsprechenden Hartschäumen, anzugeben, bei dem eine besonders wirtschaft-

08.08.81

3131203

- 5 -

liche Säurekomponente verwendet wird und das zugleich aus Umweltschutzgründen besonders günstig ist.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanisocyanuraten beruht auf der Umsetzung mindestens eines aliphatischen oder aromatischen Di- oder Polyisocyanats mit einer Polyolkomponente in Gegenwart von Hilfsstoffen und ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Polyolkomponente verwendet wird, die teilweise oder ganz aus einem Polyesterpolyol besteht, das durch Umesterung und/oder Polyesterbildung einer Säurekomponente mit Diolen und/oder Polyolen hergestellt ist, die teilweise oder ganz aus dem Destillationsrückstand aus der Herstellung von Terephthalsäure und/oder Dimethylterephthalat besteht.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der technischen und wirtschaftlichen Auswertung von Destillationsrückständen etwa aus der Herstellung von Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat, die neuartige Rohstoffquellen zur Herstellung von Polyesterpolyolen und damit auch zur Herstellung von Polyurethanen bzw Polyurethanisocyanuraten gemäß der Erfindung darstellen.

Durch die Herstellung von Polyesterpolyolen zur weiteren Erzeugung von Polyurethanen und Polyurethanisocyanuraten wird die Herstellung von Dimethylterephthalat oder Terephthalsäure praktisch abfallfrei, wobei die aus den Destillationsrückständen der Herstellung von

Terephthalsäure und/oder Dimethylterephthalat als Säurekomponente erzeugten Polyesterpolyole auch ohne Reinigung und gegebenenfalls nur nach einfacher Herstellung zur Erzeugung von Hartschäumen geeignet sind.

Zur Herstellung von Polyurethanen und urethanmodifizierten Polyisocyanuraten können Polyesterpolyole auf der Basis von Veresterungs- und/oder Destillationsrückständen aus der Herstellung von Dimethylterephthalat bzw Terephthalsäure als solche oder im Gemisch mit anderen Polyesterpolyolen und/oder Polyätherpolyolen verwendet werden.

Die erfindungsgemäß in Betracht kommenden Polyesterpolyole sind Produkte der Kondensation und gegebenenfalls auch der Umesterung und Polyesterbildung auf der Basis anderer Polycarbonsäuren oder ihrer Anhydride mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls Polyglycolen. Zu ihrer Herstellung eignen sich Adipinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Korksäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure und etwa Azelainsäure sowie ungesättigte Dicarbonsäuren bzw entsprechende Derivate wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Als Alkoholkomponente eignen sich Äthylenglycol und Polyäthylenglycole mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 10, Propylenglycol und Polypropylenglycole mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 10, Butylenglycole, Glycerin, Hexantriol, Butantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mannit, Sorbit undgl.

06.08.81

3131203

- 7 -

Zu den günstig geeigneten Polyätherpolyolen, die zur Herstellung von Gemischen mit Polyesterpolyolen auf der Basis von Destillationsrückständen aus der Herstellung von Dimethylterephthalat bzw Terephthalsäure verwendet werden können, gehören insbesondere Reaktionsprodukte von mehrwertigen Alkoholen, Polycarbonsäuren oder mehrwertigen Carbonsäuren bzw Phenolen mit niedermolekularen Alkylenoxiden, die mindestens eine Epoxygruppe im Molekül enthalten. Als niedermolekulare Alkylenoxide können beispielsweise Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Glycidyläther udgl verwendet werden.

Zur Herstellung von Polyurethanen bzw Polyurethanisocyanuraten werden erfindungsgemäß als Di- bzw Polyisocyanate vor allem aromatische Verbindungen, besonders aus der Benzol- oder Naphthalinreihe, verwendet, beispielsweise 2.4-Toluylendiisocyanat und 2.6-Toluylendiisocyanat und ihre Gemische sowie Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat, 3.3-Dimethoxydiphenylen-4.4'-diisocyanat, Chlorphenylen-2.4-diisocyanat, 2.4.6-Toluylenetriisocyanat udgl. Auch hochmolekulare Polyisocyanate als flüssige Produkte der Umsetzung von Diisocyanaten mit Polyhydroxyverbindungen und/oder Polyaminen sind erfindungsgemäß ebenfalls geeignet.

Auf die Eigenschaften der Polyurethane und Polyurethanisocyanurate haben Art und Menge der Hilfsstoffe erheblichen Einfluß, zu denen Katalysatoren, Stabilisatoren, Emulgatoren, Treibmittel, Lösungsmittel, flammhemmende Mittel und Füllstoffe udgl gehören.

Als Aktivatoren für die Urethanbildung können zahlreiche bekannte Verbindungen verwendet werden, (vgl. J. H. Sauderns und K.C. Frish, Polyurethanes, Interscience Publishers 1967), insbesondere jedoch tertiäre Amine wie N.N'-Dimethylcyclohexylamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylendiamin, Dimethylanilin, Äthylmorpholin, Tetramethylguanidin und/oder metallorganische Verbindungen, insbesondere Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-dilaurat, n-Butylzinntrichlorid und Trimethylzinnhydroxid.

Bei der Verwendung ungereinigter Destillations- und/oder Veresterungsrückstände zur Herstellung von Polyesterpolyolen im Rahmen der Erfindung ist es erforderlich, bei der Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe mit der katalytischen Wirkung anwesender Metalle, insbesondere von Salzen von Mn, Co, Mo, Fe, Cr, Ni udgl, zu rechnen.

Zur Herstellung von Polyurethanisocyanuraten geeignete Trimerisationskatalysatoren sind bekannt und in der Patentliteratur ausführlich beschrieben. Hierzu gehören tertiäre Amine, Trialkylphosphine, organische Oniumverbindungen, Äthylenimine, Metallsalze von Carbonsäuren, basische Katalysatoren, Oxide, Hydroxide, Carbonate, Alkoholate und Phenolate von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen sowie Alkalisalze von enolisierbaren Verbindungen, ferner Zinnverbindungen, Antimonverbindungen, Friedel-Crafts-Katalysatoren und Alkalimetallchelate.

Von diesen Katalysatoren sind jedoch nur solche ver-

08.08.81

3131203

- 9 -

wendbar, die bei Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% eine Trimerisation von Isocyanaten bei 20 °C in der Weise ermöglichen, daß innerhalb von 10 min ein Umsatz von 85 bis 90 Gew.-% erzielt wird. Zu solchen Katalysatoren gehören insbesondere 2.4.6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, 2.4.6-Tris(diäthylaminomethyl)phenol, N.N'.N"-Tris(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat sowie Kombinationen von tertiären Aminen mit Alkalisalzen.

Weitere erfindungsgemäße Zusätze, die zur Schaumstoffherzeugung erforderlich sind, sind Treibmittel und Schaumstabilisatoren.

Als Treibmittel können niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und Heptan sowie insbesondere Halogenkohlenwasserstoffe aus der Gruppe der Chlorfluorderivate wie Chlordifluormethan, Trichlorfluormethan, Trichlortrifluormethan undgl verwendet werden. Als Treibmittel kann ferner auch das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Isocyanaten mit Wasser verwendet werden, bei der disubstituierte Harnstoffe und Kohlendioxid entstehen.

Die Stabilität der schäumenden Reaktionsmischung und die gleichmäßige Verteilung der Zellen innerhalb des Schaumstoffs kann durch Verwendung grenzflächenaktiver Stoffe aus der Gruppe der nichtionischen Stabilisatoren und der Silikonstabilisatoren gewährleistet werden. Am häufigsten werden als Stabilisatoren Verbindungen aus der Gruppe der Alkoxysiloxane verwendet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyurethanisocyanuraten, insbesondere in Form von Hartschäumen, können auch andere Additive wie entflammungshemmende Mittel, vor allem Tris(halogenalkyl)phosphate, sowie verschiedene Füllstoffe wie zB Polymere auf der Basis von Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylnitril udgl sowie organische Füllstoffe wie zB Calciumcarbonat, Quarzpulver, Asbest und Glas verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

In einen 5-l-Vierhalskolben mit Rührer, Kontaktthermometer, Füllsteigrohr und Stickstoffeinleitungsrohr werden 1,5 kg Destillationsrückstand aus der Herstellung von Dimethylterephthalat (Verseifungszahl 472 mg KOH/g, Säurezahl 56 mg KOH/g, Schmelzpunkt F. 55 °C), 1,5 kg Diäthylenglycol, 250 Gew.-Teile Pentaerythrit und 1,5 g Bleioxid als Veresterungskatalysator eingewogen. Die Veresterung bzw Umesterung wird bei 200 °C bei einer Rührerdrehzahl von 250 U/min unter einem Stickstoffstrom bei einem Durchsatz von 40 l/h durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 5 h.

Es wird ein dunkel gefärbtes Produkt mit einer Säurezahl von 1 mg KOH/g, einer Hydroxylzahl von 460 mg KOH/g und einer Viskosität von 4,2 Pas (25 °C) erhalten.

05.08.81

3131203

- 11 -

Zu 100 g des so hergestellten Polyesterpolyols werden 1 g Silikonstabilisator (Tegostab B 1903), 1 g Dimethylcyclohexylamin, 0,1 g Zinnoctoat, 1 g Wasser, 30 g Trichlorfluormethan und 135 g rohes Methandi-phenyl-4.4'-diisocyanat zugegeben.

Der erhaltene Polyurethanhartschaum mit einer Dichte von 30 kg/m^3 besitzt eine gleichmäßige, feine Struktur mit ausgezeichneter Dimensionsstabilität bei -30 bis $+90$ °C und folgende charakteristische Schaumzeiten: Startzeit 20 s, Schaumanstiegszeit 46 s.

Beispiel 2

Zu 100 g eines Polyesterpolyols, das wie in Beispiel 1 hergestellt ist, werden 1,5 g Silikonstabilisator (LK-221), 2 g Emulgator (Dispergiermittel EM), 2 g Triäthylamin, 20 g Flammverzögerer (Phosgard XA 995), 40 Gew.-Teile Trichlorfluormethan und 130 g rohes Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat (Tedimon 31) eingewogen.

Es wird ein Polyurethanhartschaum mit einem Raumgewicht von 35 kg/m^3 , verringerter Brennbarkeit, guter Struktur und guter Dimensionsstabilität bei -25 °C erhalten.

Beispiel 3

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 werden 1,5 kg Ver-

esterungsrückstand aus der Herstellung von Dimethylterephthalat, 1,5 kg Diäthylenglycol und 250 g Trimethylolpropan bei Abwesenheit eines Veresterungskatalysators 8 h umgesetzt.

Das erhaltene Produkt ist dunkel gefärbt und besitzt eine Säurezahl von 0,6 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 430 mg KOH/g und eine Viskosität von 3,2 Pas (25 °C).

30 g des auf diese Weise hergestellten Polyesterpolyols werden mit 1,7 g Silikonstabilisator (Tegostab B 1903), 0,7 g Dimethylcyclohexylamin, 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 1,4 g 50-%iger Kaliumacetatlösung in Äthylenglycol, 0,7 g 2.4.6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, 11,2 g Trichlorfluormethan und 131,5 g rohem Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat (Desmodur 44 V) gemischt.

Der erhaltene Polyurethanisocyanurat-Hartschaum besitzt eine Startzeit von 17 s, eine Schaumanstiegszeit von 45 s, eine Dichte von $38,4 \text{ kg/m}^3$, eine Brüchigkeit von 17 % und ist nach ASTM 1692 selbstverlöschend.

Beispiel 4

Es wird ein Polyurethanhartschaum aus einem Gemisch von 60 g des in Beispiel 3 hergestellten Polyesterpolyols und 40 g eines durch Propoxylierung hergestellten Polyesterpolyols (Slovaprop T-450, Hydroxylzahl 440 mg KOH/g) als Polyolkomponente, 1 g Stabilisator (Tegostab B 1903),

08.08.81

3131203

- 13 -

1 g Triäthylendiamin, 0,5 g Emulgator (Slovasol SF),
45 g Trichlorfluormethan und 115 g rohem Diphenyl-
methan-4.4'-diisocyanat hergestellt.

Die charakteristischen Schaumzeiten haben folgen-
de Werte: Startzeit 20 s, Schaumanstiegszeit 50 s, Kleb-
kraftverlust 50 s.

Es wird ein Polyurethanhartschaum mit gleichmäßiger,
feiner Struktur, einer Dichte von 35 kg/m^3 und ausge-
zeichneter Dimensionsstabilität bei -25°C erhalten.

Beispiel 5

Zur Herstellung eines Polyurethan-Integralhartschaums
wird ein Polyesterpolyol verwendet, das durch Umesterung
von 1,5 kg Rückstand aus der Herstellung von Dimethyl-
terephthalat (Säurezahl 45 mg KOH/g, Verseifungszahl
450 mg KOH/g, Kobaltgehalt 0,15 Gew.-%, Mangangehalt
0,08 Gew.-%) mit 1,5 kg Diäthylglycol und 200 g Penta-
erythrit hergestellt ist.

Die Umsetzung wird im Stickstoffstrom (Durchsatz
50 l/h) bei Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt
und nach 6 h beendet.

Zu 100 g des so hergestellten Polyesterpolyols werden
Stabilisator (Tegostab B 1903), 7 g 1.4-Butylenglycol,
1,5 g Triäthylamin, 0,15 g Dibutylzinndilaurat, 1 g Emul-
gator (Slovasol SF), 20 g Trichlorfluormethan und 135 g

festes Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat zugegeben. Nach Homogenisieren wird das Gemisch in eine geteilte, auf 50 °C temperierte Metallform eingegossen. Es wird ein Schaumstoff mit einer Dichte von 450 kg/m³ und ausgezeichneter, kompakter integraler Oberfläche erhalten.

Beispiel 6

Als Polyesterpolyol wird ein Produkt verwendet, das aus 1,2 kg Veresterungsrückstand aus der Herstellung von Dimethylterephthalat (Säurezahl 48,7 mg KOH/g, Verseifungszahl 482,7 mg KOH/g, Kobaltgehalt 0,16 Gew.-%, Mangangehalt 0,05 Gew.-%) durch Wiederveresterung mit 217 g Äthylenglycol und 250 g 1.4-Butandiol in Gegenwart von 0,9 g Bleioxid als Katalysator hergestellt ist. Durch Umesterung bei 210 °C während 10 h wird ein Polyesterpolyol mit einer Säurezahl von 0,8 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 44 mg KOH/g erhalten.

Zu 100 g dieses Polyesterpolyols werden 2,7 g Wasser, 2,5 g Triäthanolamin, 0,25 g Triäthylendiamin, 0,4 g Dimethyläthanolamin, 0,4 g Stabilisator (Tegostab B 4133), 10 g Trichlorfluormethan und 48 g eines Diisocyanatgemischs (Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat-Toluylendiisocyanat im Gewichtsverhältnis 60:40) zugegeben.

Es wird ein Polyurethanhartschaum mit einer Dichte von 40 kg/m³ erhalten, der eine permanente Deformation von 2,4 %, einen Kompressionswiderstand von 2,3 kPa und eine Zugfestigkeit von 59 kPa aufweist.

06.08.81

3131203

- 15 -

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Polyurethanhartschäume lassen sich besonders vorteilhaft zur Wärme- und Kälte- sowie zur Schallisolation verwenden, besonders in der Kälteindustrie sowie im Bauwesen.